

**19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

Offenlegungsschrift
DE 198 45 496 A 1

⑤ Int. Cl.⁷:
C 09 D 7/12
C 09 D 11/02
C 09 D 17/00
B 05 D 7/26

21 Aktenzeichen: 198 45 496.1
22 Anmeldetag: 2. 10. 1998
43 Offenlegungstag: 6. 4. 2000

DE 198 45 496 A 1

71) Anmelder:
ARGOTEC-Lacksysteme GmbH, 26160 Bad
Zwischenahn, DE

74) Vertreter:
WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München

(72) Erfinder:
Walter, Thomas, Dr., 26133 Oldenburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Lack, Druckfarbe oder Beschichtung mit Nanopartikeln

57 Es wird ein Lack, eine Druckfarbe oder eine Beschichtung aus einem durch Strahlung härtbaren Material geschaffen, die hinsichtlich ihrer Abriebfestigkeit, Schlagfestigkeit, Kratzfestigkeit und Härte dadurch verbessert ist, daß ein Zusatz von 1 bis 15 Gewichtsprozenten fester Partikel mit Partikelgrößen im Bereich von 2 bis 50 nm ausgewählt unter Bornitrid, Titanitrid, Titancarbid, Siliziumcarbid und/oder Oxidkeramik zugegeben wird.

DE 198 45 496 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Lack, eine Druckfarbe oder eine Beschichtung, die jeweils durch Strahlung härtbar sind. Derartige Systeme aus Lack, Druckfarbe oder Beschichtung als solche sind bekannt. Die Härtung erfolgt z. B. durch UV-Strahlung oder auch Elektronenstrahl. Der Begriff "Strahlung" soll hier auch Elektronenstrahlen erfassen, die ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel darstellen.

Die DE 43 04 491 A1 beschreibt derartige strahlenhärtbare Lacke, Beschichtungen und Druckfarben, wobei bevorzugte Ausführungsbeispiele auf Basis der in der Strahlenhärtungschemie bekannten Acrylsäureester (wie z. B. Polyurethan-, Polyester-, Polyether- oder Epoxiacrylate), aber auch auf Basis der sogenannten ungesättigten Polyester oder auf Basis kationisch härtender Bindemittel, wie Epoxiverbindungen, cycloaliphatische Epoxiverbindungen, Vinylether oder -ester aufgebaut sind. Der zitierte Stand der Technik erhöht die Abriebfestigkeit derartiger Beschichtungen oder farbiger Dekorierungen durch Zugabe pulverförmiger harter Füllstoffe. Die Partikelgrößen liegen im Bereich von 1 bis 50 µm, also 1000–50000 nm.

Die US-Patentschrift 4 356 037 lehrt, einem Bindemittel harte Füllstoffe so zuzusetzen, daß jeweils zwei oder auch eventuell drei Partikelsorten mit jeweils unterschiedlicher Größe zugesetzt werden und zwar so, daß die kleineren Partikel vollständig in die Zwischenräume zwischen den größeren Partikeln passen, so daß keinerlei freies Bindemittel mehr verbleibt.

Der vorliegenden Erfindung liegt das technische Ziel zugrunde, die Abriebfestigkeit, Schlagfestigkeit, Kratzfestigkeit und Härte einer durch Strahlung härtbaren Substanz der eingangs genannten Art weiter zu verbessern.

Erfindungsgemäß wird dies durch einen Zusatz von 1 bis 15 Gewichtsprozenten fester Partikel mit Partikelgrößen im Bereich von 2 bis 500 nm erreicht.

Bevorzugt ist vorgesehen, daß die Partikelgrößen im Bereich von 1 bis 100 nm, insbesondere im Bereich von 5 bis 100 nm und weiter insbesondere im Bereich von 10 bis 100 nm liegen.

Eine andere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, daß der Zusatz 2 bis 8 Gewichtsprozent beträgt.

Als Materialien für die obengenannten Nanopartikel kommen insbesondere in Betracht:

Carbide, Nitride, Oxide, Boride, Selenide, Telluride, Sulfide, Halogenide, Metalle.

Da Carbide, Nitride und Boride zumeist intensiv gefärbt sind, sind sie nicht für einen Einsatz in transparenten und farblosen Beschichtungen geeignet. Für farbige Beschichtungen ist hingegen ihre Eigenfarbe förderlich.

Als Material für die Nanopartikel kommen auch folgende Oxide in Betracht:

Aluminiumoxid, Antimonoxid, Ceroxid, Siliciumoxid, Titanoxid und Zirkonoxid.

Dabei ist bevorzugt vorgesehen, daß die Nanopartikel hart, farblos und transparent (bzw. zumindest in der Bindemittelmatrix transparent) sind.

Eine andere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, daß die beiden widerstehenden Maßgaben, nämlich einerseits Möglichst dichte Packung der Partikel und andererseits hinreichende Transmission von härtender Strahlung, so miteinander vereinbart, daß die Partikel möglichst dicht gepackt sind, aber noch hinreichend Durchlässigkeit für die Strahlung gegeben ist, um die erforderliche Härtung in allen Tiefen des Systems zu erreichen.

Die Erfindung erreicht, daß nach dem Aushärten der Lack, die Druckfarbe bzw. die Beschichtung mechanische Eigenschaften (insbesondere Abriebfestigkeit, Schlagfestig-

keit, Kratzfestigkeit und Härte) aufweist, die nicht denen des Lackes, der Druckfarbe bzw. der Beschichtung entsprechen, sondern denen des Partikelmaterials. Dabei läßt sich das Material vor der Strahlungshärtung wie der zugrundeliegende Lack oder die Druckfarbe verarbeiten.

Die genannten Zusatzstoffe können jeweils wahlweise für sich alleine oder in einer Mischung aus einer oder mehreren Komponenten eingesetzt werden.

Die Einarbeitung der Nanopartikel in die Lack-Beschichtungsmaterialien kann mit bekannten Misch- und Dispergierverfahren durchgeführt werden, insbesondere also dem sog. Dissolver-Verfahren, dem Dreiwalzenstuhl, der Perlmühle, der Kugelmühle etc. Andererseits kann die Einarbeitung der Nanopartikel in die Beschichtungs-Lacke auch direkt durch Abscheidung nach der Herstellung in einen Flüssigkeitsfilm in einer Trommel oder auf einer Walze erfolgen (sog. VERL-Verfahren [vacuum evaporation onto running liquids]).

Wegen ihrer sehr geringen Abmessungen liegen die Nanopartikel schon bei geringen Anteilen von wenigen Prozenten durchgängig durch die Schicht gleichmäßig sehr dicht gepackt vor. Außerdem besitzen Nanopartikel eine höhere elastische Verformbarkeit als ihre makroskopischen Analogen. Eine auf die Beschichtungsschicht einwirkende, "zerstörende" Kraft wird daher sehr gut in der Schicht verteilt. Infolge ihrer geringen Größe bieten Nanopartikel für makroskopische Beanspruchungen, wie Kratzen oder Abrieb, keine Angriffspunkte, was ebenfalls die beobachtbare Verbesserung dieser Eigenschaften erklärt.

Da die Größe der Nanopartikel im Bereich der Wellenlängen des sichtbaren Lichtes liegen, sind mit Nanopartikeln gefüllte Schichten hoch transparent und erlauben Hochglanzbeschichtungen, die mit makroskopischen (also größeren) Füllstoffen nicht möglich sind.

Hochabriebfeste Systeme der beschriebenen Art können zum Einsatz kommen insbesondere in folgenden Bereichen:

1. als Lack oder Beschichtung für Holz und Holzwerkstoffe, vorzugsweise bei Spanplatten, MDF (= mitteldichte Faserplatten), Parkett oder Furnier;
2. als Lack, Beschichtung oder Druckfarbe für Kunststoffe, insbesondere Thermoplaste, vorzugsweise Polycarbonat und PVC;
3. als Lack, Beschichtung oder Druckfarbe für Papier und Karton.

Dabei können diese Lacke und Beschichtungen als ein- oder Mehrschichtsystem aufgebracht werden. Einsatzbereiche derart beschichteter Hölzer oder Holzwerkstoffe sind vorzugsweise Möbel, Möbelfronten, Arbeitsplatten, Fußböden, Wandpaneele, Türen oder Treppen.

Einsatzbereiche derart beschichteter Kunststoffe sind vorzugsweise Platten oder Folien für Fußböden, Möbel, Möbelfronten, Schilder, Verglasungen, Profile, Autokarosserieteile, wie z. B. Kotflügel oder Stoßstangen, Koffer und weitere.

Einsatzbereiche derart beschichteter Papiere oder Kartons sind vorzugsweise Dekorpapiere für die Holzwerkstoffindustrie, Verpackungen und weitere.

Die erfindungsgemäß ausgestalteten Lacke und Beschichtungen können auf dem jeweiligen Substrat per Walz-, Gieß-, Spritz- oder Tauchlackierung appliziert werden. Entsprechende Druckfarben können nach den gängigen und bekannten Druckverfahren wie Tief-, Flexo-, Offset-, Buch- oder Siebdruck aufgebracht werden.

Auf die beschriebene Weise lassen sich übliche strahlenhärtbare Systeme (Lacke, Beschichtungen und Druckfarben), die für eine Applikation im jeweiligen Einzelfall be-

stimmt sind, durch Zusatz der genannten Füllstoffe hinsichtlich ihrer Abriebfestigkeit deutlich verbessern.

Des weiteren erfolgt zu den erfindungsgemäß ausgestalteten Systemen vorzugsweise eine Zugabe von Hilfsstoffen (wie z. B. Mattierungsmittel, Antiabsetzmittel oder rheologische Zusatzstoffe), Additiven (wie z. B. Wachse, Slipadditive, Entschäumer, Entlüfter, Dispergierhilfsmittel, Benetzungsmittel, Haftverbesserer und andere) oder organischen oder anorganischen farbgebenden Pigmenten.

Die Einarbeitung der harten Füllstoffe in das jeweilige strahlenhärtbare System erfolgt mit gängigen und bekannten Rühr- und Dispergieraggregaten, wie z. B. Flügelrührer, Dissolver, Kugel- oder Perlmühlen, Dreiwalzenstühle.

Es können auch Pulverlacke in der beschriebenen Weise durch Zusatzstoffe hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften verbessert werden.

Die beiliegende Figur erläutert die dichte Packung der Partikel im Lack, der Druckfarbe oder Beschichtung. Gemäß der Figur ist auf einem Gegenstand 10 aus z. B. Holz oder einem Holzwerkstoff eine Lackschicht 12 aus mit Elektronenstrahl härtbarem Lack aufgetragen. In der Lackschicht 12 sind Partikel 14 aus z. B. Titanitrid in der gezeigten Weise so zugesetzt, daß jedes Partikel 14 seine benachbarten Partikel 14 im wesentlichen jeweils berührt oder fast berührt, zumindest sind die Abstände zwischen jedem Partikel und seinen benachbarten Partikel im Durchschnitt und im wesentlichen nicht größer als der durchschnittliche Partikel-Durchmesser. Dies ist so zu verstehen, daß die beiden widerstreitenden Maßgaben, nämlich einerseits möglichst dichte Packung der Partikel und andererseits hinreichende Transmission von härtender Strahlung, so miteinander vereinbart, daß die Partikel möglichst dicht gepackt sind, aber noch hinreichend Durchlässigkeit für die Strahlung gegeben ist, um die erforderliche Härtung in allen Tiefen des Systems zu erreichen.

Dies bedeutet, daß der Lack oder das andere strahlenhärtbare Material 16 in der Schicht 12 nur in sehr kleinen Zwischenräumen zwischen den Partikeln verbleibt, so daß die mechanischen Eigenschaften des Systems im wesentlichen durch die mechanischen Eigenschaften der hoch kratzfesten, hoch abriebfesten, hoch schlagfesten und extrem harten Nanopartikel bestimmt ist.

Die so erzeugten Beschichtungen aus insbesondere Lack oder Druckfarbe weisen gegenüber dem Stand der Technik eine Verbesserung hinsichtlich der genannten mechanischen Eigenschaften auf, die im Bereich einer Größenordnung oder sogar noch mehr liegt.

Patentansprüche

1. Lack, Druckfarbe oder Beschichtung, der bzw. die durch Strahlung härtbar ist, **gekennzeichnet durch** einen Zusatz von 1 bis 15 Gewichtsprozent fester Partikel mit Partikelgrößen im Bereich von 1 bis 500 nm.
2. Lack, Druckfarbe oder Beschichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgrößen im Bereich von 1 bis 100 nm, insbesondere im Bereich von 5 bis 100 nm und weiter insbesondere im Bereich von 10 bis 100 nm liegen.
3. Lack, Druckfarbe oder Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz 2 bis 8 Gewichtsprozent beträgt.
4. Lack, Druckfarbe oder Beschichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel eine dichte Packung bilden.
5. Lack, Druckfarbe oder Beschichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für die festen Partikel (Nanopartikel)

kel) eines oder mehrere der folgenden Materialien vorgesehen ist:

Carbide, Nitride, Oxide, Boride, Selenide, Telluride, Sulfide, Halogenide und Metalle.

6. Lack, Druckfarbe oder Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für die festen Partikel (Nanopartikel) zumindest eines der folgenden Oxide vorgesehen ist: Aluminiumoxid, Antimonoxid, Ceroxid, Siliciumoxid, Titanoxid und Zirkonoxid.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

